

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-107972

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

G03G 5/06

(21)Application number : 2000-302454

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 02.10.2000

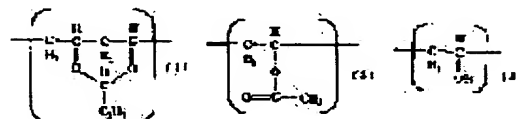
(72)Inventor : TANABE MIKI  
TANAKA MASATO  
HIRANO HIDETOSHI  
FUJII JUNJI  
ASAKURA KAZUE

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity and low residual potential with which output images without positive ghost can be obtained, to provide a method for manufacturing the electrophotographic photoreceptor by using a coating material for a charge generating layer having excellent coating property and storage stability, and to provide a process cartridge and an electrophotographic device both having the above photoreceptor.

SOLUTION: In the electrophotographic photoreceptor and the method for manufacturing the photoreceptor, the charge generating layer contains at least hydroxygallium phthalocyanine as a charge generating material and contains polyvinyl butyral resin as a binder resin composed of monomer units (1) to (3) and having  $\geq 62$  mol% butyral,  $\geq 2.0 \times 10^5$  weight average mol.wt. and  $\geq 5.0 \times 10^4$  number average mol.wt. The process cartridge and the electrophotographic device have the above photoreceptor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]



[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-107972

(P2002-107972A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 G 5/05	1 0 1	G 0 3 G 5/05	1 0 1 2 H 0 6 8
	1 0 2		1 0 2
5/06	3 7 1	5/06	3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-302454 (P2000-302454)

(22) 出願日 平成12年10月2日 (2000.10.2)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田辺 幹

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 田中 正人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100065385

弁理士 山下 穰平

最終頁に続く

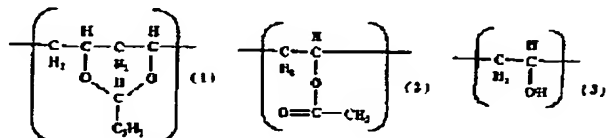
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、その製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 高感度で残留電位も低く、ポジゴーストのない良好な出力画像が得られる電子写真感光体、塗工性・保存安定性に優れた電荷発生層用塗料を用いる電子写真感光体の製造方法、該感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供する。

【解決手段】 電荷発生層が電荷発生材料として少なくともヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む、かつ結着樹脂としてモノマー単位 (1) ~ (3) から構成され、なおかつブチラール化度が62モル%以上、重量平均分子量が  $2.0 \times 10^5$  以上、数平均分子量が  $5.0 \times 10^4$  以上であるポリビニルブチラール樹脂を含む電子写真感光体、その製造方法、該感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置。

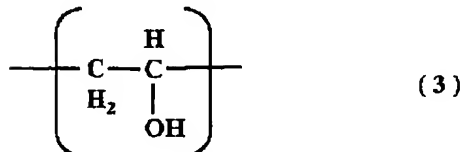
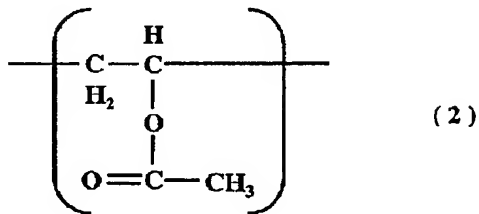
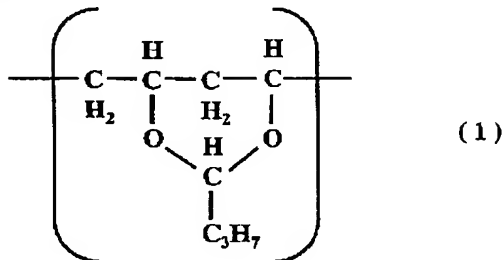
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生層が電荷発生材料として少なくともヒドロキシガリウムフタロシアニンを含む、かつ結着樹脂として下記モノマー単位(1)、(2)及び(3)から構成され、なおかつブチラール化度が62モル%以上、かつ重量平均分子量(Mw)が $2.0 \times 10^5$ 以上、かつ数平均分子量(Mn)が $5.0 \times 10^4$ 以上であるポリビニルブチラール樹脂を含むことを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】



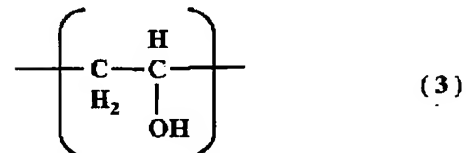
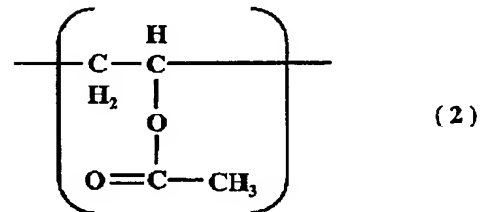
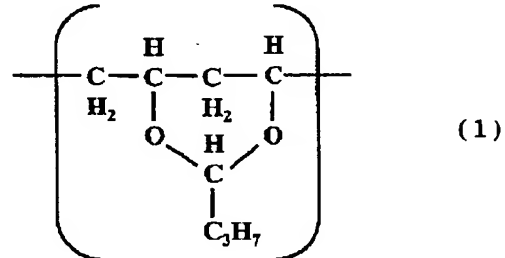
【請求項2】 前記ポリビニルブチラール樹脂の前記ブチラール化度が70モル%以上であり、かつ前記重量平均分子量(Mw)が $2.5 \times 10^5$ 以上であり、なおかつ、アセチル基が4モル%以上6モル%以下である請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニンがCuK $\alpha$ の特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.4^\circ$ 及び $28.2^\circ$ に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶である請求項1又は2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体の製造方法において、下記モノマー単位(1)、(2)及び(3)から構成され、なおかつブチラール化度が62モル%以上、かつ重量平均分子量(Mw)が $2.0 \times 10^5$ 以上、かつ数平均分子量(Mn)が $5.0 \times 10^4$ 以上であるポリビニル

ルブチラール樹脂を含む、少なくともヒドロキシガリウムフタロシアニンを分散した有機溶媒溶液中を用いて電荷発生層を形成することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

## 【化2】



【請求項5】 前記ポリビニルブチラール樹脂の前記ブチラール化度が70モル%以上であり、かつ前記重量平均分子量(Mw)が $2.5 \times 10^5$ 以上であり、なおかつ、アセチル基が4モル%以上6モル%以下である請求項4に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の電子写真感光体を、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、静電潜像の形成された電子写真感光体をトナーで現像する現像手段、及び転写工程後の電子写真感光体上に残余するトナーを回収するクリーニング手段からなる群より選ばれた少なくとも一つ的手段と共に一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項7】 請求項1～3のいずれかに記載の電子写真感光体、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段、帯電した電子写真感光体に対し露光を行い静電潜像を形成する露光手段、静電潜像の形成された電子写真感光体にトナーで現像する現像手段、及び電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を備えることを特徴とする電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体、その製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関し、詳しくは、ヒドロキシガリウムフタロシアニン及びポリビニルブチラール樹脂を用いた電子写真感光体、その製造方法、及びその電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来、電荷発生層と電荷輸送層とを有する機能分離型の有機電子写真感光体为数多く提案され、実用化されている。該電子写真感光体における電荷発生層は、一般的に電荷発生材料である有機顔料粒子を結着樹脂に分散してなる層から形成されている。

【0003】電荷発生材料は、その材料に応じた波長領域の光を吸収して電荷キャリアを発生するため、電子写真装置の露光光の波長に適した電荷発生材料を選択する必要がある。近年は、端末用プリンターとして電子写真技術を応用したプリンターが広く普及してきているが、これらは主としてレーザー光を光源とするレーザービームプリンターであり、その光源としてはコスト、装置の大きさ等の点から半導体レーザーが用いられることが多い。現在、主として用いられている半導体レーザーは、その発振波長が650～820nmと長波長のため、これらの波長領域の光に十分な感度を有する電子写真感光体、及び電荷発生材料の開発が進められてきた。

【0004】波長が650～820nmの光に対して高い感度を有する電荷発生材料としては、各種のフタロシアニン顔料が存在するが、その中の一つとしてヒドロキシガリウムフタロシアニンがある。

【0005】しかしながら、ヒドロキシガリウムフタロシアニンを有する電子写真感光体は、共に使用する材料の種類や組み合わせ、あるいは搭載する電子写真装置のプロセス条件等によっては、出力画像にポジゴーストが見られるという問題があり、高画質化の観点からその改善が強く望まれていた。

【0006】また一方、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は、例えば、チタニウムフタロシアニン等と比較して顔料粒子の分散性が悪いという問題も併せ持っていた。

【0007】顔料粒子の分散性に関しては、顔料粒子そのものの特性のみならず顔料を分散させる結着樹脂の特性が大きく影響する。電荷発生層に用いる結着樹脂としては、従来から多くの樹脂が提案されているが、多くの種類の顔料に対する分散性や密着性、また電子写真特性の上でも良好な特性を示す樹脂としてポリビニルブチラール樹脂が知られている。しかし、ヒドロキシガリウムフタロシアニンをポリビニルブチラール樹脂に分散させる場合、ポリビニルブチラール樹脂の組成や分子量、顔料と結着樹脂との混合比等の条件によっては顔料を必ずしも良好な状態で分散させることができなかった。

【0008】ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶が

十分に細かく分散されない場合、塗料の塗工性が悪化するのみならず電子写真感光体の感度も低下する場合があるので好ましくない。また、一度は細かく分散されたヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶も、塗料としての安定性が不足していると塗料の保存中に再凝集し、更には沈降を起こす場合がある。これも塗工性の悪化や電子写真感光体としての感度低下等につながり、その結果塗料の寿命を縮めることになるので好ましくない。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度で残留電位も低く、ポジゴーストのない良好な出力画像が得られる電子写真感光体を提供することにある。

【0010】本発明の別の目的は、塗工性及び塗料としての安定性に優れた電荷発生層用塗料を用いる電子写真感光体の製造方法を提供することにある。

【0011】本発明の更に別の目的は、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することにある。

#### 【0012】

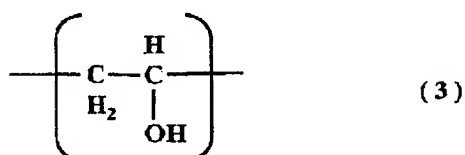
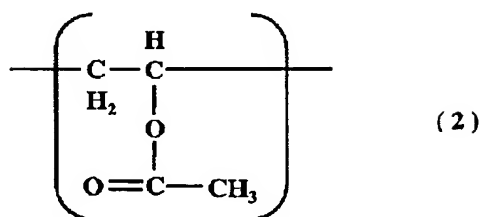
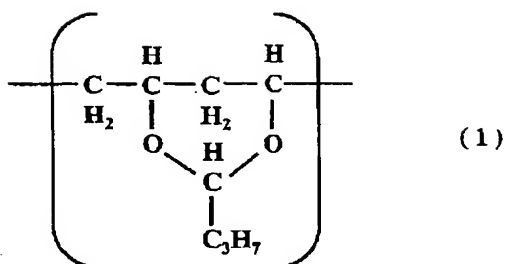
【課題を解決するための手段】ポジゴースト発生の原因については未だ不明なところが多いが、本発明者らがポジゴースト改善のための検討を行った結果、ヒドロキシガリウムフタロシアニンを分散させる樹脂として特定の組成を持つポリビニルブチラール樹脂を使用するとポジゴーストが良化し、高品質な画像を安定して出力可能な電子写真感光体が得られることがわかった。

【0013】また、電荷発生層用塗料の塗工性及び安定性の改善を図るためには、特定の組成を持ち、かつ重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)が特定の範囲にあるポリビニルブチラール樹脂を電荷発生層用塗料に結着樹脂として含有させると良いことがわかった。

【0014】本発明に従って、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生層が電荷発生材料として少なくともヒドロキシガリウムフタロシアニンを含有し、かつ結着樹脂として下記モノマー単位(1)、(2)及び(3)から構成されなおかつブチラール化度が62モル%以上、かつ重量平均分子量(Mw)が $2.0 \times 10^5$ 以上、かつ数平均分子量(Mn)が $5.0 \times 10^4$ 以上であるポリビニルブチラール樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体が提供される。

#### 【0015】

#### 【化3】



【0016】また、本発明に従って、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体の製造方法において、上記モノマー単位（1）、（2）及び（3）から構成され、なおかつブチラール化度が62モル%以上、かつ重量平均分子量（Mw）が $2.0 \times 10^5$ 以上、かつ数平均分子量（Mn）が $5.0 \times 10^4$ 以上であるポリビニルブチラール樹脂を含有し、少なくともヒドロキシガリウムフタロシアニンを分散した有機溶媒溶液を用いて電荷発生層を形成することを特徴とする電子写真感光体の製造方法が提供される。

【0017】更に、本発明に従って、上記電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】本発明によりポジゴーストが良化する理由には未だ不明な点が多いが、感光層中に残留してしまう一部のフォトキャリアがポジゴーストの発生原因の一つとなっていると考えられるため、特定の組成を持つブチラール樹脂の効果（例えば、ブチラール樹脂に含まれる水酸基の数の影響等）により前記の残留フォトキャリア量が減少してポジゴーストが改善されるのではないかと推測される。

【0020】また、結着樹脂であるポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度が62モル%以上であることが必要な理由は、ブチラール化度が62モル%未満だと樹

脂の有機溶剤に対する溶解性や、塗料の塗工性、密着性、及び電子写真感光体とした際の電子写真特性の悪化等を招くからである。ブチラール化度は、より好ましくは70モル%以上である。更に、ブチラール化度が70モル%以上で、かつアセチル基が4モル%以上6モル%の範囲であるポリビニルブチラール樹脂は、有機溶剤に対する溶解性が特に優れるので一層好ましい。

【0021】また、重量平均分子量（Mw）が $2.0 \times 10^5$ 以上、かつ数平均分子量（Mn）が $5.0 \times 10^4$ 以上であることが必要な理由は、これらが樹脂を溶剤に溶かして溶液とした時の粘度や、樹脂が顔料を分散状態で保持する能力に影響するからであり、電荷発生層用塗料としての塗工性と安定性を向上させるためにはある程度以上分子量が高い樹脂が存在し、かつ高重合度の樹脂の比率がより高い方が有利なためである。上記の条件を満たすポリビニルブチラール樹脂は、電荷発生層用塗料中に含まれる結着樹脂の割合を低くする必要がある場合、顔料の分散性や塗料の安定性の維持に特に効果がある。より好ましくは、重量平均分子量（Mw）が $2.5 \times 10^5$ 以上、かつ数平均分子量（Mn）が $5.0 \times 10^4$ 以上である。

【0022】本発明における電子写真感光体は、導電性支持体上に電荷発生材料を含有する電荷発生層と電荷輸送材料を含有する電荷輸送層を積層して感光層を形成する、機能分離型の有機電子写真感光体である。なお、電荷発生層と電荷輸送層の積層関係は逆であってもよいが、電子写真特性的には電荷発生層の上に電荷輸送層を形成した方が好ましい。

【0023】本発明に用いられる支持体としては、導電性を有していればいずれのものでもよく、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金又は白金を用いることができる。その他には、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化スズ又は酸化インジウム-酸化スズ合金を真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂及びポリフッ化エチレン等）、導電性粒子（例えば、アルミニウム粉末、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、カーボンブラック及び銀粒子等）を適当な結着樹脂と共にプラスチック又は前記支持体の上に被覆した支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸させた支持体や導電性ポリマーを有するプラスチック等を用いることができる。

【0024】本発明においては、支持体と感光層の間にはバリアー機能と接着機能を持つ下引き層を設けることもできる。下引き層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン及びN-



アルコキシメチル化ナイロン等)、ポリウレタン、にかわ、酸化アルミニウム又はゼラチン等が用いられる。その膜厚は0.1~10 $\mu$ mが好ましく、特に0.5~5 $\mu$ mが好ましい。

【0025】通常、有機電子写真感光体の電荷発生層は、電荷発生材料を結着樹脂中に分散して得られる分散液(電荷発生層用塗料)を塗布乾燥して形成される。本発明では電荷発生材料として、少なくともヒドロキシガリウムフタロシアニンが選択され、かつ結着樹脂として少なくとも後述のポリビニルブチラール樹脂が使用されることが特徴となっている。

【0026】なお、必要ならば電荷発生材料としてヒドロキシガリウムフタロシアニン以外のフタロシアニン顔料や各種のペリレン顔料、又はアゾ顔料等を混合して用いてもよく、一方結着樹脂としては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリサルホン、ポリアリレート、塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体又はポリビニルベンザール等の樹脂を、本発明で用いるポリビニルブチラール樹脂と混合して用いてもよい。

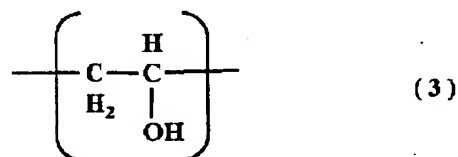
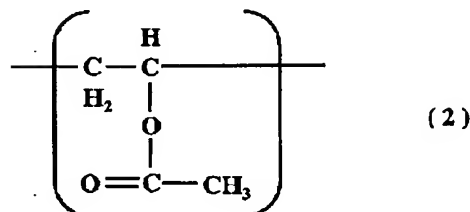
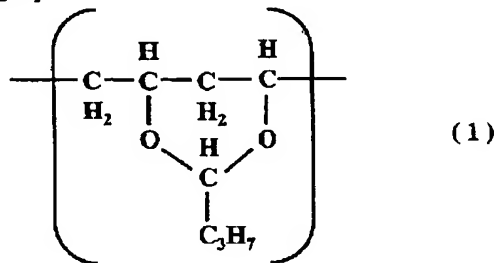
【0027】本発明で用いられるヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造方法に関しては、例を挙げれば特開平5-263007号公報、特開平6-93203号公報、特開平8-100134号公報及び特開平10-67946号公報等に数種類のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の製造方法が開示されている。また、ヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の中でも特開平5-263007号公報で開示されている、CuK $\alpha$ の特性X線回折におけるブラッグ角(2 $\theta$ ±0.2°)の7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°及び28.3°に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶や、特開平10-67946号公報で開示されている、CuK $\alpha$ の特性X線回折におけるブラッグ角(2 $\theta$ ±0.2°)の28.1°に最も強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶は特に高感度で、かつ帯電性や結晶としての安定性に優れていることが知られている。

【0028】本発明で用いられるポリビニルブチラール樹脂は、一般的にポリビニルアルコール(PVA)にブチルアルデヒドを反応させて製造される。この反応においては、PVAが完全にブチラール化されることがな

く、必ず未反応の水酸基が残ることが知られている。また、材料となるPVAの製造工程におけるケン化の際にはアセチル基が少量残る。よってポリビニルブチラール樹脂の化学構造は、下記式(1)、(2)及び(3)で表される3つのモノマー単位の組み合わせで表される。

【0029】

【化4】

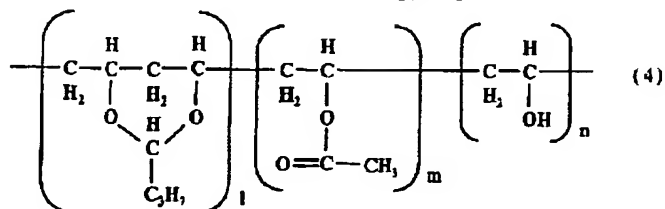


【0030】ポリビニルブチラール樹脂は、上記3つのモノマー単位の含まれる割合の違いにより化学的性質が変化する。また、重量平均分子量(Mw)や数平均分子量(Mn)の違いにより溶剤に溶解させた時の溶液の粘度も異なる。よってポリビニルブチラール樹脂を電荷発生層の結着樹脂とする場合、この化学的性質や粘度等の違いを考慮に入れて適切なものを選択する必要がある。

【0031】上記モノマー単位の含まれる割合は、ブチラール化度とアセチル基のモル%で示される。これらは、下記式(4)の化合物につき以下の式で示される。

【0032】

【化5】



(式中、1、m及びnは1以上の整数を示す)

【0033】ブチラール化度(モル%) = { (2 × 1)

／ (2 × 1 + m + n) } × 100

アセチル基のモル% = { m / (2 × 1 + m + n) } × 1

00

【0034】一方、ポリビニルブチラール樹脂の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)の測定は、以下の条件で行った。

【0035】使用機種：HLC-8120GPC(東ソー株式会社製)

カラム：TSK Gel SuperHM-M 6mm I.D.×15cm(東ソー株式会社製) 2本

溶離液：テトラヒドロフラン(THF)

流速：0.6ml/min

温度：40℃

検出：RI

【0036】なお、検量線を引くための標準試料としては、重合度違いのポリスチレンを使用した。また、各サンプルはTHFに溶解し、これを適当な濃度に調製して測定に用いた。

【0037】前記ヒドロキシガリウムフタロシアニンを前記ポリビニルブチラール樹脂中に分散させる際には、ボールミル、サンドミル、ローミル、アトライターや液衝突型分散機等を用いて行うことができる。

【0038】また、分散及び分散後の希釈に使用する溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン及びシクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサソール及びエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸メチル及び酢酸エチル等のエステル類；クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素及びトリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン炭化水素類；あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、クロロベンゼン及びジクロロベンゼン等の芳香族化合物等が挙げられる。前述のポリビニルブチラール樹脂のモノマー単位の割合の違いや重合度等によって上記の溶剤への樹脂の溶解性は異なってくるので、用いるポリビニルブチラール樹脂に応じて適切な溶剤を選択して使用する必要がある。なお、分散や希釈に用いる溶剤は1種類のみを用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0039】電荷発生層中における電荷発生材料の含有量は、電荷発生層の全質量に対して20～90質量%、更には50～80質量%が好ましい。

【0040】上記電荷発生層用塗料を塗布乾燥して形成される電荷発生層の膜厚は、0.01～10μmが好ましく、特に0.1～3μmの範囲であることが好ましい。

【0041】電荷輸送層は、主として電荷輸送材料と結着樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗布乾燥して形成する。電荷輸送材料としては、各種のトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物及びトリアリルメタン系化合物等が挙げ

られる。

【0042】電荷輸送層に用いる結着樹脂としては、例えば、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリビニルカルバゾール、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリサルホン、ポリアリレート、塩化ビニリデン、アクリロニトリル共重合体及びポリビニルベンザール等の樹脂が挙げられる。

【0043】電荷輸送材料、電荷輸送層用結着樹脂は、いずれも1種類のみを用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。なお、電荷輸送材料の含有量は、電荷輸送層の全質量に対して30～70質量%が好ましい。また、電荷輸送層の膜厚は、5～40μmが好ましく、特に10～30μmの範囲であることが好ましい。

【0044】本発明の電子写真感光体には必要に応じて最表面に保護層を設けてもよい。保護層は、ポリエステル、ポリカーボネート(ポリカーボネートZ、変性ポリカーボネート等)、ポリウレタン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂及び塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の樹脂を適当な有機溶剤によって溶解し、感光層の上に塗布、乾燥して形成できる。保護層の膜厚は、0.05～20μmが好ましい。また、保護層中に導電性粒子等を含ませてもよい。導電性粒子としては、例えば酸化錫粒子等の金属酸化物が好ましい。

【0045】上記に挙げた各層の塗布方法としては、ディッピング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ブレードコーティング法、ブレードコーティング法及びビームコーティング法等の塗布方法を用いることができる。

【0046】また、各層には必要に応じて分散剤、酸化防止剤、紫外線防止剤及び潤滑剤等の種々の添加剤を含有させることができる。

【0047】図1に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いた電子写真装置の概略構成を示す。

【0048】図1において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。電子写真感光体1は、回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正又は負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の露光手段(不図示)から出力される目的の画像情報の時系列電気デジタル画像信号に対応して強調変調された露光光4を受ける。こうして電子写真感光体1の周面に対し、目的の画像情報に対応した静電潜像が順次形成されていく。

【0049】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、不図示の給紙部から電子写真感光体1と転写手段6との間に電子写真感光体1の回転と同期して取り出されて給送された転写材7に、電子写真

感光体1の表面に形成担持されているトナー画像が転写手段6により順次転写されていく。

【0050】トナー画像の転写を受けた転写材7は、電子写真感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより画像形成物（プリント、コピー）として装置外へプリントアウトされる。

【0051】像転写後の電子写真感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段（不図示）からの前露光10により除電処理された後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0052】本発明においては、上述の電子写真感光体1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構成要素のうち、複数のものを容器に納めてプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱自在に構成してもよい。例えば、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくとも一つを電子写真感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化して、装置本体のレール等の案内手段12を用いて装置本体に着脱自在なプロセスカートリッジ11とすることができる。

【0053】また、露光光4は、電子写真装置が複写機やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動又は液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0054】本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、FAX、液晶プリンター及びレーザー製版等の電子写真応用分野にも広く用いることができる。

【0055】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中の「%」及び「部」は、それぞれ「質量%」及び「質量部」を意味する。

【0056】（実施例1）10%の酸化アンチモンを含む酸化スズで被覆した酸化チタン粉体50部、レゾール型フェノール樹脂25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部及びシリコンオイル（ポリジメチルシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3000）0.002部を1mmφガラスビーズを用いたサンドミルで2時間分散して導電層用塗料を調製した。アルミニウムシリンダー（φ30mm）上に、導電層用塗料を浸漬塗布し、140℃で30分間乾燥させ、膜厚が20μmの導電層を形成した。

【0057】導電層上に6-66-610-12四元素

ポリアミド共重合体5部をメタノール70部/ブタノール25部の混合溶媒に溶解した溶液を浸漬塗布し、乾燥させ、膜厚が1μmの下引き層を形成した。

【0058】次に、表1に示すブチラール化度、Mw及びMnであるところのポリビニルブチラール樹脂A（積水化学工業社製）1部をシクロヘキサノン39部に溶解した樹脂溶液に、CuKαの特性X線回折におけるブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の7.5°、9.9°、12.5°、16.3°、18.6°、25.1°及び28.3°に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶3.5部を添加、これを1mmφガラスビーズを用いたサンドミルで3時間分散して分散液を作り、更にこの分散液にシクロヘキサノン50部と酢酸エチル130部を加えて希釈し、電荷発生層用塗料を調製した。下引き層上にこの電荷発生層用塗料を浸漬塗布し、100℃で10分間乾燥して、膜厚が0.15μmの電荷発生層を形成した。

【0059】図2に上記のヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折パターンを示す。粉末X線回折の測定にはCuKα線を用い、次の条件で行った。

【0060】使用測定機：マック・サイエンス社製、全自動X線回折装置MX P18

X線管球：Cu

管電圧：50KV

管電流：300mA

スキャン方法：2θ/θスキャン

スキャン速度：2deg./min

サンプリング間隔：0.020deg.

スタート角度（2θ）：5deg.

ストップ角度（2θ）：40deg.

ダイバージェンススリット：0.5deg.

スキヤタリングスリット：0.5deg.

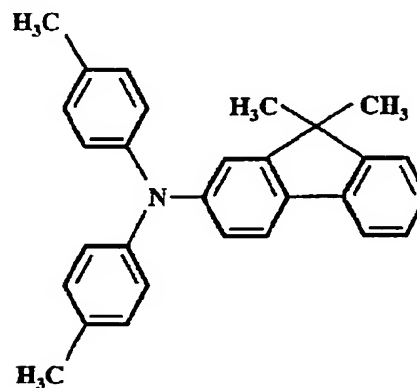
レシーピングスリット：0.3deg.

湾曲モノクロメーター使用

【0061】次に、下記構造式の電荷輸送材料10部

【0062】

【化6】



とポリカーボネート樹脂（商品名：ユーピロンZ-200、三菱ガス化学社製）10部をクロロベンゼン60部

に溶解し、電荷輸送層用塗料を調製した。電荷発生層上に電荷輸送層用塗料を浸漬塗布し、120℃で60分間乾燥して、膜厚が25 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。こうして電子写真感光体を作製した。

【0063】（実施例2）実施例1における電荷発生層用樹脂をブチラール化度、Mw及びMnの異なるポリビニルブチラール樹脂B（積水化学工業社製）に代えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0064】（比較例1）実施例1における電荷発生層用樹脂をブチラール化度、Mw及びMnの異なるポリビニルブチラール樹脂C（積水化学工業社製）に代えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0065】（比較例2）実施例1における電荷発生層用樹脂をブチラール化度、Mw及びMnの異なるポリビ

ニルブチラール樹脂D（積水化学工業社製）に代えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0066】実施例1、2及び比較例1、2で作製した電子写真感光体をレーザービームプリンター（商品名：LBP-1760、キヤノン（株）製）に設置して、温度15℃/湿度10%RHの低温低湿の環境下で初期にゴースト評価用の画像を取り、また2000枚耐久後にも同様にしてゴースト評価用の画像を取った。

【0067】ゴースト評価用の画像としては、ドラム一周分適当なパターンを印字した後、全面ハーフトーン画像を印字する画像パターンを用いた。また、その評価は、画像のハーフトーン部におけるポジゴーストの見え方を目視で検査して行った。各々の結果を表1に示す。

【0068】

【表1】

表1

	樹脂	ブチラール化度 (モル%)	アセチル基 (モル%)	重量平均 分子量 (Mw)	数平均 分子量 (Mn)	ゴースト 画像 (初期)	ゴースト 画像 (2000枚後)
実施例 1	A	70以上	4~6	$3.0 \times 10^5$	$5.4 \times 10^4$	良好	良好
2	B	65 $\pm$ 3	3以下	$2.4 \times 10^5$	$8.6 \times 10^4$	良好	良好
比較例 1	C	70以上	4~6	$2.4 \times 10^5$	$4.5 \times 10^4$	良好	不良
2	D	66以上	3以下	$3.2 \times 10^4$	$1.0 \times 10^4$	不良	不良

（表中、ブチラール化度とアセチル基のモル%は積水化学工業社のカタログより抜粋、重量平均分子量及び数平均分子量は実測である。比較例2で用いたポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度はカタログ中に記載がないが、アセチル基が3モル%以下、水酸基が37 $\pm$ 3モル%であることから66モル%以下であるとわかる。）

【0069】一方、実施例1、2及び比較例1、2で作

製した電荷発生層用塗料の粒径を、株式会社堀場製作所製、超遠心式自動粒度分布測定装置CAPA-700にて測定した。また、同塗料を各々1ヶ月間静置保存した後、塗料の状態を目視にて評価し、続いて粒径を測定した。結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

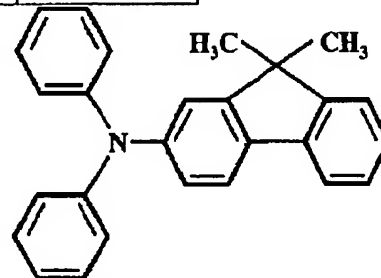
表2

	粒径( $\mu$ m) (保存前)	粒径( $\mu$ m) (一ヶ月保存後)	分散液の状態 (一ヶ月保存後)
実施例 1	0.18	0.20	良好
2	0.16	0.17	良好
比較例 1	0.22	0.25	不良(沈降)
2	0.35	0.38	不良(沈降)

【0071】（実施例3）実施例1における電荷輸送材料を下記構造式の電荷輸送材料に代えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0072】

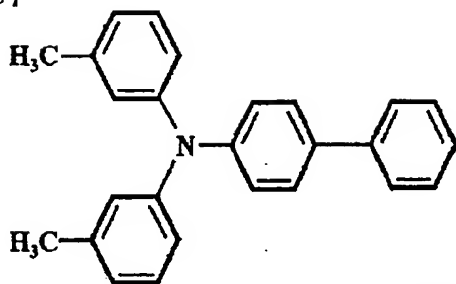
【化7】



【0073】（実施例4）実施例1における電荷輸送材料を下記構造式の電荷輸送材料に代えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0074】

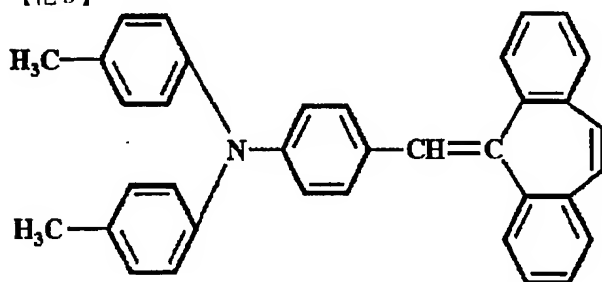
【化8】



【0075】（実施例5）実施例1における電荷輸送材料を下記構造式の電荷輸送材料に代えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0076】

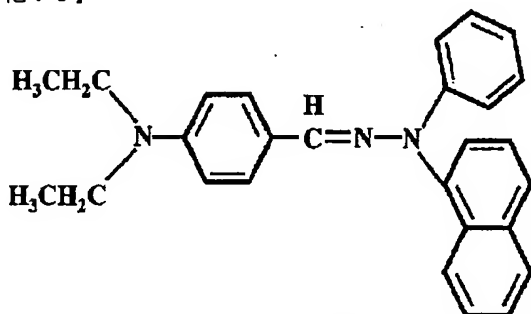
【化9】



【0077】（実施例6）実施例1における電荷輸送材料を下記構造式の電荷輸送材料に代えた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0078】

【化10】



【0079】（比較例3～6）実施例3～6における電荷発生層用樹脂をブチラール化度、Mw及びMnの異なるポリビニルブチラール樹脂D（積水化学工業社製）に代えた以外は、実施例3～6と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0080】実施例3～6及び比較例3～6で作製した電子写真感光体を、実施例1と同様の方法でポジゴーストに関して評価した。その結果を表3に示す。

【0081】

【表3】

表3

	ゴースト画像 (初期)	ゴースト画像 (2000枚後)
実施例 3	良好	良好
4	良好	良好
5	良好	良好
6	良好	良好
比較例 3	不良	不良
4	不良	不良
5	良好	不良
6	良好	不良

【0082】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生層が電荷発生材料として少なくともヒドロキシガリウムフタロシアニンを含み、かつ結着樹脂としてブチラール化度が62モル%以上、かつ重量平均分子量(Mw)が $2.0 \times 10^5$ 以上かつ数平均分子量(Mn)が $5.0 \times 10^4$ 以上であるポリビニルブチラール樹脂を含有することにより、高感度で初期及び繰り返し使用時におけるポジゴーストによる画質劣化の少ない電子写真感光体、及び電荷発生材料の分散性、保存安定性に優れた電荷発生層用塗料を用いる該電子写真感光体の製造方法、該電子写真感光体を用いたプロセスカートリッジ及び電子写真装置を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

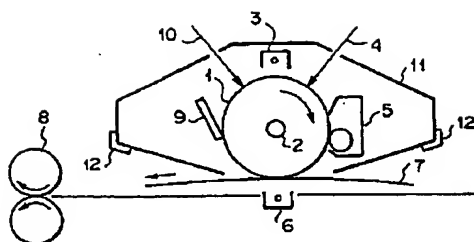
【図1】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを用いる電子写真装置の概略構成の例を示す図である。

【図2】実施例1に用いたCuK $\alpha$ の特性X線回折におけるブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 及び $28.3^\circ$ に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折パターンである。

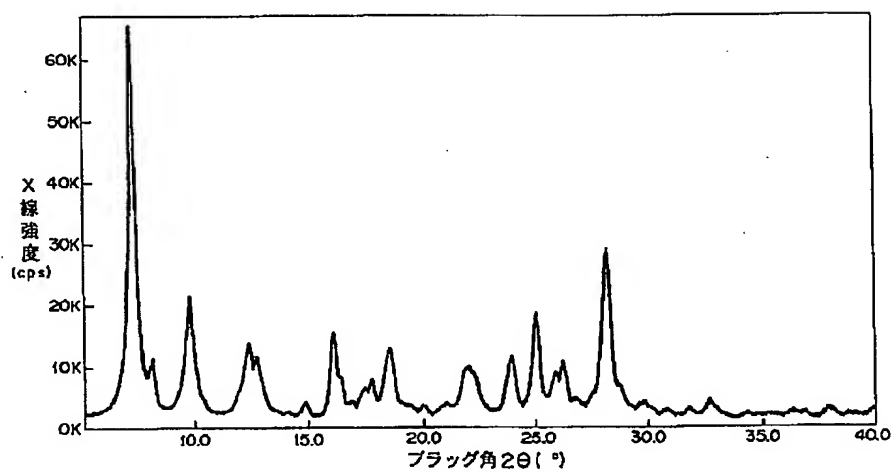
【符号の説明】

- 1 電子写真感光体
- 2 軸
- 3 帯電手段
- 4 露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 案内手段

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 平野 秀敏  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 藤井 淳史  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 朝倉 一江  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

Ｆターム(参考) 2H068 AA03 AA19 AA21 AA34 BA39  
BB16 BB51 BB52 EA12